

На правах рукописи

Зверева Елена Евгеньевна

РАЗВИТИЕ МЕТОДОВ НЕЭМПИРИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ
КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ
ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Специальность 01.04.05 – Оптика

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

КАЗАНЬ – 2006

Работа выполнена в лаборатории оптической
спектроскопии

Института органической и физической химии им. А.Е.Арбузова КазНЦ РАН

Научный руководитель	доктор химических наук Кацюба Сергей Александрович
Официальные оппоненты:	доктор физико-математических наук профессор Фишман Александр Израилович доктор химических наук профессор Кузнецов Андрей Михайлович
Ведущая организация	Санкт-Петербургский Государственный Университет информационных технологий, механики и оптики НИИ «Оптоинформатика»

Защита состоится « » декабря 2006 г. в часов на заседании
диссертационного совета Д 212.081.07 при Казанском государственном университете
им. В.И. Ульянова-Ленина по адресу 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Казанского
государственного университета.

Автореферат разослан « » ноября 2006 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат физико-математических наук

Сарандаев Е.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Современная методика установления строения молекул по их колебательным спектрам основана на сопоставлении ИК\КР спектров, рассчитанных для возможных вариантов структуры изучаемого соединения, с его экспериментальными спектрограммами. Этот подход эффективен только при достаточной точности теоретического предсказания спектров, которая, в свою очередь, определяется точностью вычисления силовых постоянных, характеризующих форму поверхности потенциальной энергии (ППЭ) молекулы вблизи минимума. Однако вычисления такого рода, даже выполненные в рамках лучших неэмпирических методов квантовой химии, приводят к систематическим погрешностям, затрудняющим практическое применение этих методов при расчете колебательных спектров. Предложенные в последние годы методы корректировки рассчитанной матрицы силовых постоянных путем ее умножения на матрицу эмпирических поправочных (масштабирующих) множителей базируются на идее переносимости последних, которая была проверена на весьма ограниченном числе малых молекул, состоящих, главным образом, из атомов элементов II периода таблицы Менделеева и связанных ковалентными связями. Вопрос универсальности этой схемы, возможности ее распространения на большие системы, включающие многие атомы широкого круга элементов, удерживаемых вместе связями разнообразных типов (например, ионными или водородными), остается открытым. К тому же, в случае больших по размеру молекул полные неэмпирические расчеты их колебаний трудно осуществимы и требуют значительных затрат времени и компьютерных ресурсов. Таким образом, задача совершенствования подходов к прогнозированию колебательных спектров сложных систем является **актуальной**.

Помимо решения спектральных задач, сопоставление расчетов с экспериментом позволяет судить о качестве теоретической модели, о ее способности корректно описывать ППЭ изучаемой системы. Однако эти возможности почти не используются для оценки и предсказания разнообразных свойств молекул, которые, как и ИК или КР спектры, определяются формой ППЭ в окрестности ее минимума. Между тем, возможность прогнозирования свойств вещества по его структуре, помимо фундаментальной значимости, представляет огромный практический

интерес. Поэтому установление количественной связи между молекулярной структурой и физическими свойствами соединений, являющимися функцией их колебательных характеристик, является **актуальной** проблемой.

Цель работы. Работа посвящена оптимизации подходов к предсказанию ИК и КР спектров молекул на основе методов квантовой химии, оценке их применимости к решению спектроструктурных задач, а также поиску корреляции температуры плавления вещества с формой поверхности потенциальной энергии (вблизи ее минимума) его структурообразующих элементов.

Научная новизна. В работе впервые предложен набор масштабирующих множителей для корректирования рассчитанных в рамках неэмпирических методов квантовой химии силовых постоянных молекул и ионов, включающих атомы таких элементов, как В, F, Р, S; показана переносимость этих поправочных коэффициентов в широком ряду разнообразных соединений.

Впервые систематически изучена характеристичность колебаний молекул в области средних и низких частот неэмпирическими методами квантовой химии и оценена точность прогнозирования колебательных спектров больших молекул на основе расчетных и экспериментальных спектров значительно меньших по размеру модельных соединений.

Впервые произведена полная интерпретация колебательных спектров и установлено строение ряда ионных жидкостей. Показано, что прямая оценка колебательных параметров одной ионной пары, рассматриваемой как ангармонический осциллятор, позволяет установить корреляцию между строением этой структурной единицы вещества и температурой плавления ионной жидкости.

Теоретическая и практическая значимость. На широком круге разнообразных систем (где атомы элементов I, II и III периодов таблицы Менделеева связаны между собой ковалентными, ионными и водородными связями, в том числе, и кооперативными) показана работоспособность метода масштабирования матрицы силовых постоянных, рассчитанной неэмпирическими методами квантовой химии. Это указывает на универсальность метода масштабирования и практическую возможность предсказания на его основе колебательных спектров различных химических соединений. Предложенный набор переносимых масштабирующих

множителей уже используется нами и другими научными группами для теоретического прогноза и интерпретации ИК и КР спектров. Проведенное исследование характеристичности колебаний позволяет интерпретировать спектры больших молекул на основе экспериментальных и теоретических спектров значительно меньших по размеру систем.

Установленная с использованием упрощенной модели ангармонического осциллятора связь температуры плавления ионных жидкостей с квазиупругими свойствами изолированной ионной пары показывает принципиальную возможность оценивать макроскопические свойства вещества по колебательным параметрам его отдельной структурной единицы. Эта корреляция может быть полезна для прогнозирования температур плавления еще не синтезированных соединений.

Основные положения, выносимые на защиту.

1. Корректировка силовых постоянных с помощью дополненного и улучшенного нами набора переносимых множителей позволяет предсказывать с достаточной точностью колебательные частоты соединений, включающих атомы элементов H, C, N, O, B, F, P, S и Cl, связанных между собой ковалентными, ионными и водородными связями.

2. Характеристичность колебаний изученных нами молекул в области средних и низких частот позволяет интерпретировать и прогнозировать участки колебательных спектров значительно больших по размеру родственных соединений без вычисления частот и форм их нормальных колебаний.

3. Оценки колебательных свойств ионных жидкостей, полученные путем комбинации квантовохимических расчетов и ИК\КР спектроскопии, позволяют связать экспериментально наблюдаемые значения температуры плавления этих систем со структурой пар «катион - анион».

Публикации. По материалам диссертации опубликованы: 1 статья в российском и 4 статьи в международных журналах, 1 статья в сборнике статей и тезисы 11 докладов конференций.

Апробация работы. Основные результаты доложены и обсуждены на студенческой научной конференции физического факультета КГУ (2001/2002 уч.г.), на международной конференции "New Approaches in Coordination and Organometallic

Chemistry. Look from 21-th Century” (Нижний Новгород, 2002), на 6-й молодежной научной школе “Когерентная оптика и оптическая спектроскопия” (Казань, 2002), на 3-м международном симпозиуме “Molecular Design and Synthesis of Supramolecular Architectures” (Казань, 2004), на 4-й Всероссийской конференции "Молекулярное моделирование" (Москва, 2005), на “XIV International Conference on Chemistry of Phosphorus Compounds” (Казань, 2005), на “IVth International Conference: From molecules towards materials” (Нижний Новгород, 2005), на XXIII Съезде по спектроскопии (Звенигород, 2005), на VI Научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов НОЦ КГУ «Материалы и технологии XXI века» (Казань, 2006).

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 160 страницах машинописного текста и содержит 40 рисунков, 36 таблиц; включает введение, пять глав (в каждую из которых входит литературный обзор), основные результаты и выводы, список литературы из 101 наименования и приложение.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В ПЕРВОЙ ГЛАВЕ излагаются теоретические основы расчетов колебательных спектров на базе решения векового уравнения $GFL = LA$, где G – матрица кинетической энергии молекулы в импульсном представлении, а F – матрица потенциальной энергии. Элементы $F_{ij} = \left(\partial^2 U / \partial q_i \partial q_j \right)_0$ – силовые постоянные – представляют собой вторые производные от потенциальной энергии молекулы по естественным координатам. Приближенный характер квантовохимических расчетов потенциальной энергии и гармоническое приближение, на которое опирается вековое уравнение, приводят к заметным систематическим отклонениям рассчитанных частот от экспериментальных. Для коррекции этих систематических ошибок силовые постоянные в рамках процедуры масштабирования силового поля (МСП) умножают на поправочные (масштабирующие) множители:

$$F_{ij}^{\text{Scaled}} = C_{ij} F_{ij}, \text{ причем, обычно } C_{ij} = (C_{ii} C_{jj})^{1/2}$$

Множители, эмпирически подобранные для одних молекул, могут затем использоваться при расчетах колебаний других объектов, включающих подобные структурные элементы. Ранее для молекул, содержащих атомы H, C, N, O, Cl, был

предложен набор множителей¹, переносимость которых была показана на ряде органических соединений. Но осталось неясным, насколько универсальна указанная схема эмпирической коррекции молекулярных силовых полей, в частности, можно ли применять ее в случае соединений других элементов периодической системы.

Чтобы ответить на эти вопросы, нами был проведен расчет на уровне B3LYP/6-31G* (что обусловлено предыдущим опытом по определению переносимых масштабирующих множителей) структуры и колебательных спектров 12 молекул, содержащих атомы S, P и Cl (Рис. 1, **1.1-1.12**).

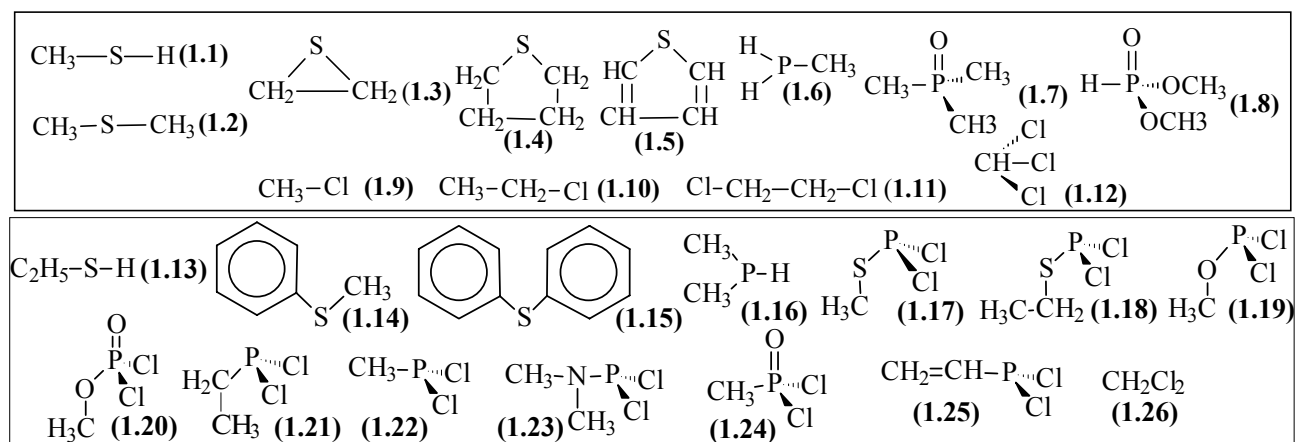


Рис. 1. Наборы молекул для определения (рабочий набор - **1.1-1.12**) и проверки переносимости (тестовый набор - **1.13-1.26**) масштабирующих множителей.

Масштабирование силовых полей молекул **1.1 - 1.12** ранее предложенными множителями¹ не дало улучшения расчетных частот колебаний структурных фрагментов, включающих атомы S, P и Cl. Следовательно, ошибки вычисления силовых постоянных таких фрагментов отличаются от систематических ошибок, выявленных при исследовании органических молекул¹. Чтобы добиться эффективной коррекции силовых полей систем, включающих атомы элементов как II, так III периода, мы попытались ввести в существующий набор масштабирующих множителей минимальное число дополнительных поправочных коэффициентов. В ходе проведенного поиска были выявлены 6 групп внутренних координат (дополнительно к 13), для которых оказалось необходимым введение новых масштабирующих множителей (Таблица 1).

¹ J. Baker, A. Jarzecki, P. Pulay // J. Phys. Chem. A. - 1998. - V. 102. - P. 1412-1424.

Таблица 1. Масштабирующие множители для силовых полей органических молекул, содержащих атомы H; C, N, O (X - неводородные атомы); S, P и Cl (Y - атомы).

N	Масштабирующий множитель		N	Масштабирующий множитель		
1 2 3 4	валентные	X-X	0.9207	деформационные	X-X-X	1.0144
		C-H _{аром.} (C-H _{алиф.})	0.915 (0.889)		X-X-H	0.9431
		N-H	0.9242		X-C-H	0.950
		O-H	0.9527		X-N-H, X-O-H	0.876
		X-Y	1.040		H-C-H	0.9016
		Y-H	0.930		H-N-H	0.8753
		C(Y)-H	0.910		XYX, XYY, YYY	1.070
		P=O	1.022		X-Y-H	0.975
	торсионные	0.9523	5	6	выход из плоскости	0.976

В ходе оптимизации множителей **1-6** путем «подгонки» расчетных частот колебаний рабочего набора молекул под экспериментальные значения было достигнуто стандартное отклонение (SD) 11 см⁻¹ и максимальное отклонение (MD) частот - 28 см⁻¹ (Рис. 2). Добиваться большей точности для спектров, зарегистрированных в разных агрегатных состояниях, не представляло смысла, т.к. отклонения такого порядка могут определяться эффектами среды.

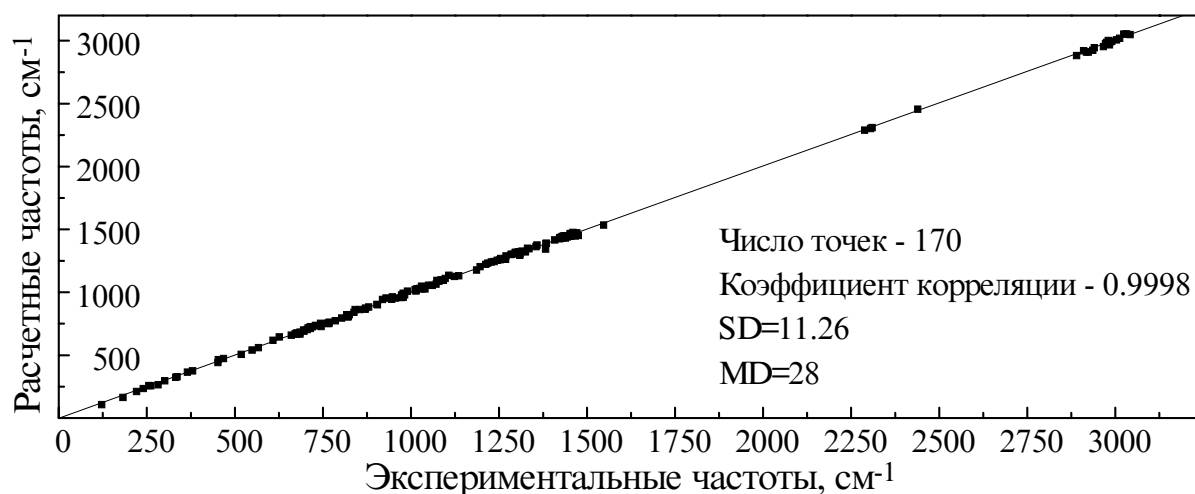


Рис. 2. Экспериментальные частоты молекул **1.1-1.12** в сравнении с частотами, вычисленными на основании масштабированных силовых полей.

Проверка переносимости новых масштабирующих множителей на наборе из 14 молекул (Рис. 1, **1.13-1.26**) показала, что точность предсказания частот для тестового набора молекул практически совпадает с точностью, достигнутой при оптимизации множителей: SD = 11 см⁻¹, а MD = 29 см⁻¹.

Было интересно проверить пригодность полученных множителей для масштабирования силовых полей, рассчитанных в других базисных наборах. Как оказалось, расчеты в базисах 6-31G*, 6-31G**, 6-31+G*, 6-31+G** и 6-31++G* с использованием новых множителей (Таблица 1) дают практически одинаковое значение стандартного отклонения для молекул **1.2-1.5**, **1.7**, **1.17-1.26**, если не учитывать расчетные частоты колебаний групп YH (**1.1**, **1.6**, **1.8**, **1.13**, **1.16**), которые заметно зависят от выбора базиса. Таким образом, при отсутствии в составе молекул групп YH, множители, полученные нами для базиса 6-31G*, могут использоваться при масштабировании силовых полей, рассчитанных и с другими double-zeta базисными наборами.

Влияние базиса на спектральные характеристики иллюстрируется в Таблице 2. Волновые числа, полученные в базисах 6-31G* и 6-31+G*, практически совпадают, однако переход от базиса 6-31G* к 6-31+G* существенно улучшает качество теоретического прогноза интенсивностей и степеней деполяризации линий КР. Дальнейшее расширение базиса не приводит к значительным изменениям. Поэтому применение набора 6-31+G* предпочтительно при расчетах спектров КР.

Таблица 2. Влияние базиса на волновые числа (ν), интенсивности (I) и степени деполяризации (ρ) некоторых линий рассчитанных спектров КР метилфосфина и тиофосфитов.

КР ^a	Вычисленные спектральные характеристики: ν , см ⁻¹ ; (I , Å ⁴ ·a.e.m. ⁻¹ / ρ)					
	6-31G*	6-31+G*	6-31++G**	6-311G*	6-311+G*	6-311++G**
CH ₃ -PH ₂ (1.6)						
1288 ср, p	1363 (18.0/ 0.72)	1359 (1.2/ 0.02)	1341 (0.7/ 0.02)	1359 (1.0/ 0.08)	1356 (0.7/ 0.02)	1336 (0.4/ 0.03)
740 с, p	747 (10.0/ 0.55)	746 (10.0/ 0.28)	742 (11.0/ 0.18)	749 (9.0/ 0.67)	747 (10.0/ 0.27)	741 (12.0/ 0.14)
КР	6-31G*			6-31+G*		
C ₂ H ₅ -S-PCl ₂ (1.18)						
1055 (0.8/ 0.20)	1054 (3.7/ 0.5)			1050 (3.4/ 0.18)		
(C ₂ H ₅ -S) ₂ -PCl (1.30)						
1263 (0.8/ 0.30)	1284 (2.0/ 0.63), 1280 (10.0/ 0.64)			1281 (2.5/ 0.30), 1278 (5.9/ 0.48)		
1057 (1.7/ 0.12)	1055 (3.8/ 0.39), 1054 (2.3/ 0.33)			1050 (4.7/ 0.09), 1048 (1.8/ 0.15)		
760 (0.4/ 0.28)	755 (0.8/ 0.64)			754 (0.6/ 0.48)		

^a ср, средняя; с, сильная; р, поляризованная

Во ВТОРОЙ ГЛАВЕ работоспособность подхода МСП проверялась на примере сложных макроциклов – каликс[4]аренов (Рис. 3), способных к образованию кооперативных (заведомо неаддитивных) внутримолекулярных водородных связей. Нами был проведен расчет возможных конформаций (Рис. 3) и колебательных спектров **2.1-2.4** на уровне B3LYP/6-31G*. Согласно расчетам, конформация «конус» энергетически намного выгоднее других форм, что объясняет РСА, ЯМР, ИК - данные об отсутствии последних в твердых каликсаренах и их растворах. Поэтому теоретический анализ спектров проводился только для конформера «конус». Масштабирование силового поля этого конформера обеспечило точность расчетов колебательных частот даже лучшую, чем та, которая была получена для значительно более простых молекул (в главе 1): отклонения большинства рассчитанных частот от эксперимента не превышают 10 см^{-1} , а максимальное отклонение составило 25 см^{-1} .

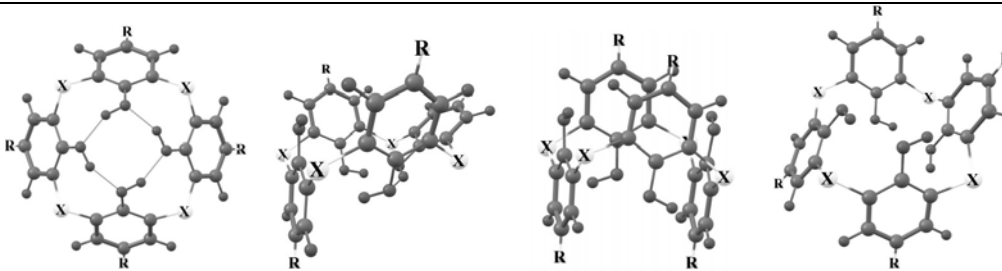
Соединения				
	конус	частичный конус	1,3 - альтернат	1,2 - альтернат
2.1 (X=CH ₂ , R=H)	0	$\Delta E=10.4$	$\Delta E=17.7$	$\Delta E=19.3$
2.2 (X=S, R=H)	0	$\Delta E=11.9$	$\Delta E=14.8$	$\Delta E=17.2$
2.3 (X=CH ₂ , R=tBu)	0	расчет конформаций не проводился		
2.4 (X=S, R=tBu)	0	$\Delta E=11.6$	$\Delta E=15.8$	$\Delta E=16.7$

Рис.3. Конформации каликс[4]аренов **2.1-2.4** и их относительные энергии (ккал/моль).

Анализ форм колебаний каликс[4]аренов **2.1-2.4**, показывает, что сильные динамические эффекты в группах (ОН...)₄, возникающие из-за циклической кооперативной водородной связи, приводят к потере независимого характера ОН-осцилляторов в молекулах каликс[4]аренов и возникновению групповых колебаний, изображенных на Рис. 4. Поэтому, несмотря на С₄ симметрию системы (ОН...)₄, в ИК спектрах наблюдается расщепление полос валентных и деформационных колебаний νOH и δOH , которое может рассматриваться как новый спектральный признак кооперативности водородной связи в молекулах каликс[4]аренов.

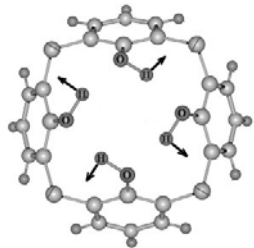
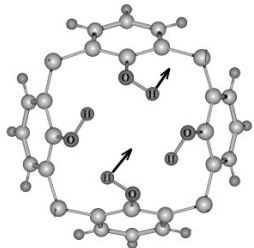

			
	$\delta_1(B)$	$\delta_{2,3}(E)$	$\delta_4(A)$
	ИК Расчет	ИК Расчет	ИК Расчет
2.1	1412с (1422сл*) 1426(1)	1377с (1384 сл*) 1370(104)	1350 пл. 1351(0)
2.2	1358с (1360с*) 1367(91)	1341с (1340 пл.*) 1335(104)	1328(0)
в 2.3, 2.4 колебания δOH трудно отделимы от колебаний ароматических фрагментов			

Рис. 4. Диаграммы смещения атомов при колебаниях восьмичленного цикла (O--H...)₄ в калекс[4]аренах **2.1** –**2.4** с указанием частот колебаний, см⁻¹; интенсивностей ИК полос (зарегистрированных в КВг, * в растворе CCl₄) и вычисленных (в скобках, км/моль); и типа симметрии.

В то же время, многие другие полосы в спектрах калексаренов обусловлены колебаниями отдельных фрагментов молекулы, которые почти не зависят от остальной ее части. На Рис. 5 приведены примеры колебаний ароматических колец калекс[4]арена **2.1**, практически совпадающие по частоте и форме с колебаниями молекулы 2,6-диметилфенола (тип колебаний - Ring).

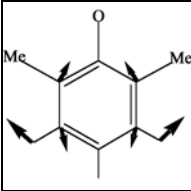
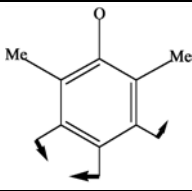
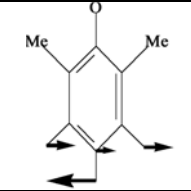
		
Ring 5 1598 2.1 1598	Ring 12 1162 2.1 1164	Ring 14 954 2.1 942

Рис. 5. Сравнение частот (см⁻¹) некоторых колебаний в 2,6-диметилфеноле и в **2.1**

Такая характеристичность может быть использована для прогноза спектров как самих калексаренов, так и их производных путем переноса соответствующих участков из спектров значительно более простых модельных соединений.

Работоспособность этой упрощенной схемы прогнозирования спектров проверялась в ТРЕТЬЕЙ ГЛАВЕ диссертации на примере 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов - сложных соединений, имеющих в составе атомы элементов III периода таблицы Менделеева (Рис. 6).

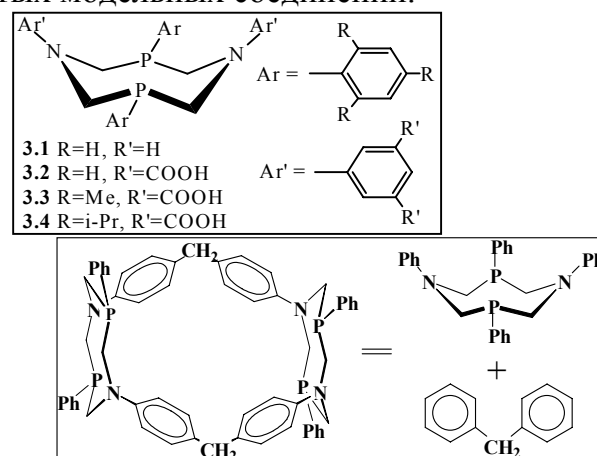


Рис. 6. Исследуемые соединения ряда 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов.

Для соединений **3.1** и **3.2** был проведен расчет структуры и колебательных спектров различных конформаций. Как и в случае каликсаренов колебания гетероциклов **3.1** и **3.2** можно рассматривать как мало смешивающиеся между собой колебания отдельных структурных фрагментов. Высокая степень локализованности колебаний приводит к отсутствию кинематического влияния экзоциклических фрагментов **3.1** и **3.2** на большинство колебаний остальной части молекулы. В результате рассчитанные частоты и формы колебаний связей N-C, P-C, N-Ph, P-Ph, CH₂-групп и ароматических колец при атомах фосфора совпадают для обеих молекул, а относящиеся к ним полосы в ИК спектрах сохраняют свое положение. Такая характеристичность частот и форм колебаний в ряду подобных соединений позволяет прогнозировать и интерпретировать значительные участки их колебательных спектров даже без проведения квантовохимических расчетов. Для этого достаточно использовать интерпретированные спектры простейших молекул исследуемого ряда. Возможности подхода можно оценить при сравнении ИК спектров **3.1** и значительно большего по размеру макроциклического соединения **3.5**, включающего в себя молекулу **3.1** как фрагмент (Рис. 7): точность прогноза такова, что позволяет проводить конформационный анализ макроцикла **3.5**.

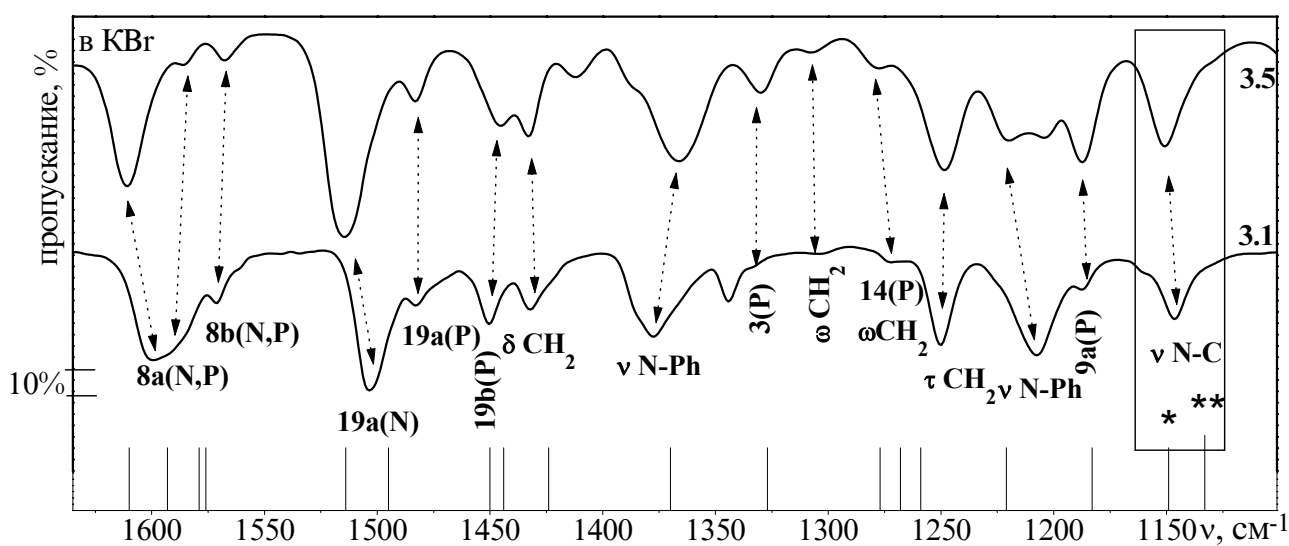


Рис. 7. Отнесение ИК полос **3.5** путем сопоставления с экспериментальным и вычисленным (показан линиями) спектрами соединения **3.1**. Частоты * и ** отвечают различным конформациям. Рамкой выделена конформационно чувствительная полоса.

В ЧЕТВЕРТОЙ ГЛАВЕ универсальность метода МСП оценивалась на примере ионных жидкостей (ИЖ) (Рис. 8), в которых основными взаимодействиями являются кулоновские силы и водородные связи.

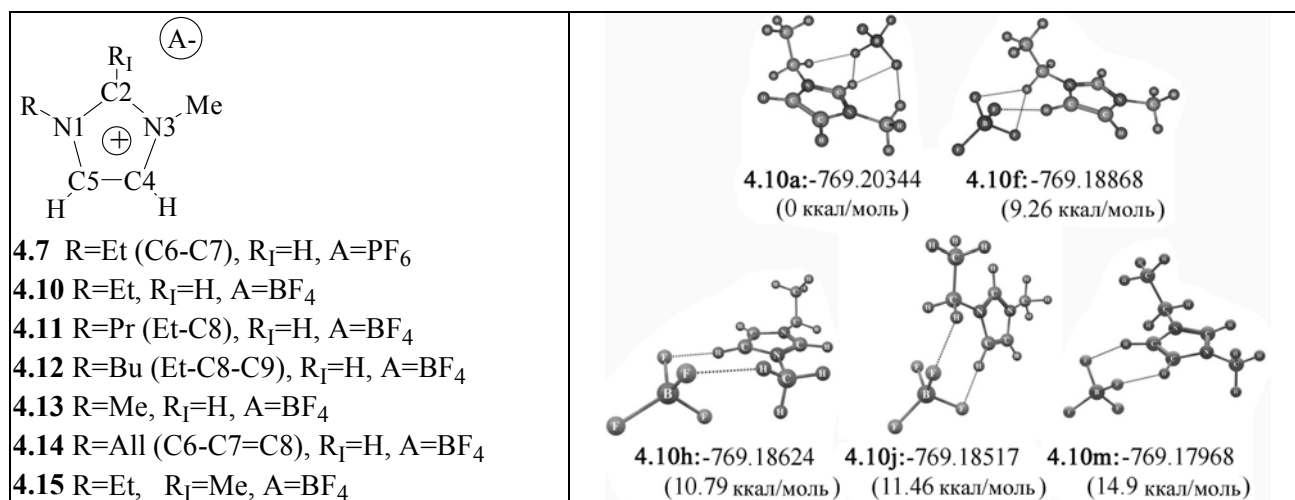


Рис. 8. Нумерация атомов катиона и пространственная ориентация противоионов в исследуемых ионных жидкостях с указанием их B3LYP/6-31G* (а.е.э.) электронных энергий и энергий относительно уровня глобального минимума (в скобках)).

Расчеты изолированных ионных пар показали, что анионы способны образовывать водородные связи с группами C2-H, C4-H и C5-H имидазольного кольца (Рис. 8). Наиболее энергетически выгодным является контакт A⁻...H-C2 – (4.10a). Тип контакта и вид аниона могут влиять на структуру катиона: например, «плоская» конформация этильного фрагмента реализуется только в соединении 4.10 и при локализации аниона около этой группы – (4.10j).

Анализ вычисленных спектров показывает, что формирование контакта аниона BF₄⁻ или PF₆⁻ с группой C-H имидазольного кольца катиона ведет к понижению частоты валентного колебания νC-H и повышению частоты неплоского колебания γC-H, а также к значительному росту интенсивностей соответствующих ИК полос, что говорит об образовании водородной связи (Рис. 9). Малая величина сдвига νC2-H указывает на слабость H-связи, следовательно, основной силой формирования ионной пары является кулоновское взаимодействие. Частоты и формы большинства других колебаний катиона оказались независимыми от взаимодействий и переносимыми в ряду родственных ионных пар. В ИК и КР спектрах действительно наблюдается смещение полосы νC2-H (Рис. 9). Отсутствие выраженных признаков смещения полос νC4-H и νC5-H свидетельствует, что перфтор-анион взаимодействует с группой C2-H, а не с C4-H или C5-H.

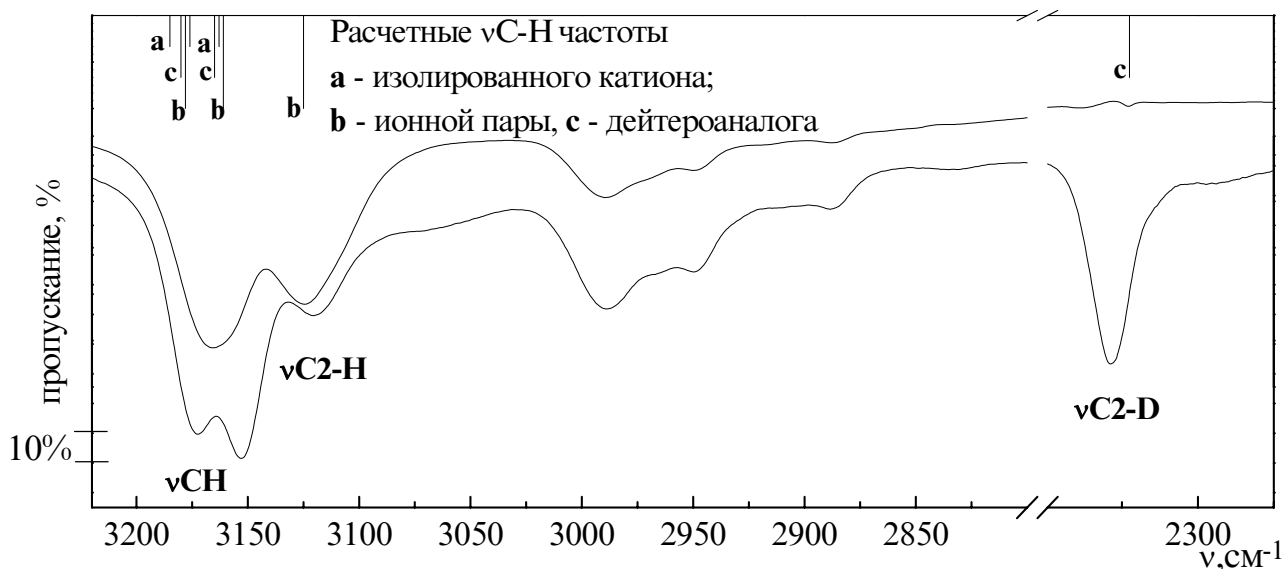


Рис. 9. ИК спектры соединения **4.10** (верхний) и его (C2-D)-дейтероаналога (нижний). Появление пика 2358 см^{-1} вместо 3130 см^{-1} подтверждает принадлежность последнего к валентному колебанию анион-связанной группы C2-H. Относительная стабильность полосы 3170 см^{-1} (несмотря на проявление дублетного характера) - признак «свободных» групп C4-H и C5-H.

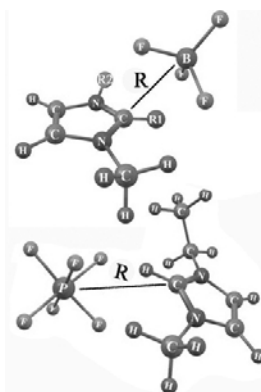
Преимущественно попарная ассоциация катионов имидазолия с перфторанионами позволяет представлять ионные жидкости на их основе как ансамбли осцилляторов, состоящих из пар «катион-анион». Поскольку колебания катионов и анионов практически не смешиваются между собой, сохраняя свою индивидуальность, «межионные» колебания в первом приближении могут рассматриваться как изолированные.

На этом основании мы попытались описать термодинамическое поведение ионной пары в рамках модели двухатомного ангармонического осциллятора (потенциальная энергия которого описывается функцией вида $V(x) = \frac{m\omega^2}{2}x^2 - \frac{\beta}{3}x^3$).

При таком упрощенном подходе температура плавления ионной жидкости определяется как температура разрушения ангармонического осциллятора. Последняя вычислялась по формуле²: $T_{пл} = \frac{m\omega^2}{k} \left(\frac{m\omega^2}{2\beta} \right)^2 = \frac{\alpha}{k} \left(\frac{\alpha}{2\beta} \right)^2 = \frac{1}{4k} \cdot \frac{\alpha^3}{\beta^2}$. Здесь $\omega = \sqrt{\frac{\alpha}{m}}$, m – приведенная масса осциллятора, $\alpha = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \right)_0$ и $\beta = \left(\frac{\partial^3 V}{\partial x^3} \right)_0$ – коэффициенты упругости и ангармонизма осциллятора, соответственно. В качестве внутренней координаты x выбиралось расстояние R между центром аниона и атомом C2 катиона.

²А.А. Аскадский и др. // Докл. АН СССР. – 1978. - т.238 - № 3. – С. 592-596.
А.А.Аскадский и др. Компьютерное материаловедение полимеров, 1999.

Чтобы оценить зависимость энергии системы E от R , поверхность потенциальной энергии ионной пары рассчитывалась вблизи своего минимума. Расстояние R при этом изменялось в интервале $[R_0 - 0.4 \text{ \AA}; R_0 + 0.1 \text{ \AA}]$ с шагом 0.1 \AA относительно равновесного значения R_0 . Все внутренние координаты, за исключением R , оптимизировались. Шесть полученных точек поверхности аппроксимировались полиномом третьей степени $E = A + BR + CR^2 + DR^3$, в котором C принималась как $\alpha/2$, а D – как $\beta/3$.



Вычисленные отношения $(\alpha^3 \cdot \beta^{-2})$ для ионных пар **4.7**, **4.10-4.11**, **4.13-4.15** качественно соответствуют экспериментально наблюдаемой тенденции для соответствующих ионных жидкостей (**Рис. 10**): $T_{пл}(\mathbf{4.7}) > T_{пл}(\mathbf{4.15}) > T_{пл}(\mathbf{4.13}) > T_{пл}(\mathbf{4.10}) > T_{пл}(\mathbf{4.11}) > T_{пл}(\mathbf{4.14})$. Результаты вычисления параметра $(\alpha^3 \cdot \beta^{-2})$ и последующее сравнение с имеющимися экспериментальными температурами плавления известных ИЖ могут быть полезными для прогнозирования температур плавления $T_{пл}$ еще не синтезированных соединений.

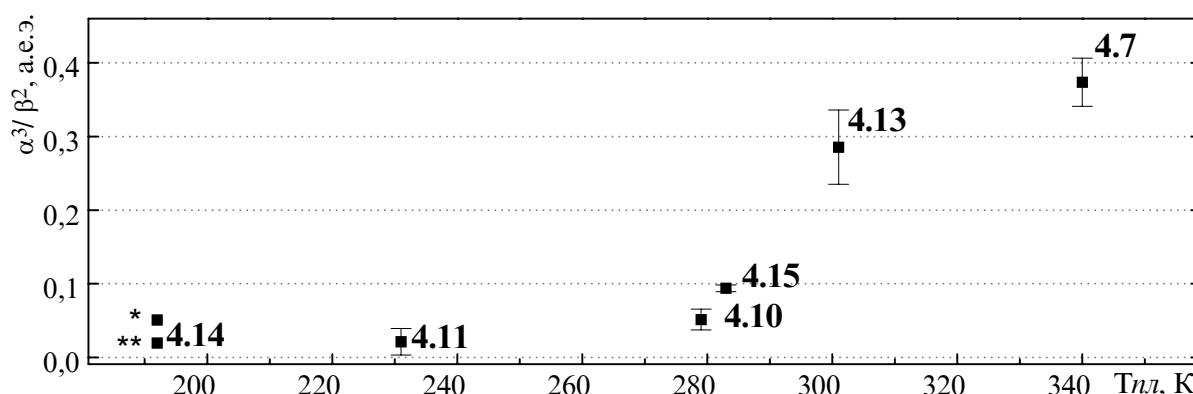


Рис. 10. Корреляция параметра $\alpha^3 \cdot \beta^{-2}$ для ионных жидкостей **4.7**, **4.10-4.11**, **4.13-4.15** с их температурами плавления. Значения (*) и (**) соответствуют разным пространственным изомерам, в которых, вероятно, может кристаллизоваться **4.14**.

Такая оценка особенно эффективна для соединений с высокими температурами плавления (как, например, у **4.7**, **4.13**, **4.15**), поскольку параметр $(\alpha^3 \cdot \beta^{-2})$ претерпевают существенные изменения именно в области высоких температур. Предсказание температур ниже 0°C не настолько надежное, так как в этом диапазоне вычисляемые параметры меняются несущественно.

В ПЯТОЙ ГЛАВЕ описаны экспериментальные и расчетные методики, применяемые в рамках представленного исследования.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. На широком круге разнообразных систем, в которых атомы элементов I, II и III периодов таблицы Менделеева связаны между собой ковалентными, ионными и водородными связями, показано, что масштабирование силовых постоянных, рассчитанных методами теории функционала плотности, позволяет предсказывать колебательные частоты с точностью, сравнимой с экспериментальной. Предложен набор переносимых масштабирующих множителей для соединений, включающих такие элементы как B, F, P, S и Cl.

2. Показано, что для лучшего совпадения с экспериментальными значениями вычисленных интенсивностей и степеней деполяризации линий КР необходимо в процессе квантовохимического расчета этих спектральных характеристик включать в базис диффузные функции на тяжелых атомах.

3. Для молекул каликс[4]аренов и тиакаликс[4]аренов выявлен коллективный характер колебаний четырех гидроксильных групп, связанных циклическими внутримолекулярными водородными связями. В результате динамического взаимодействия четырех эквивалентных ОН-осцилляторов в ИК спектрах наблюдается расщепление полос валентных и деформационных колебаний νOH и δOH , что представляет собой новый спектральный признак кооперативности внутримолекулярной водородной связи в этих макроциклах.

4. В спектрах ряда каликс[4]аренов, диазадифосфациклооктанов и солей 1-алкил-3-метилимидазолия выделены спектральные интервалы проявления колебаний различных структурных фрагментов, которые не зависят от остальной части молекулы. Показано, что такая характеристичность колебаний может быть использована для упрощенного прогноза и анализа спектров разнообразных производных этих соединений.

5. В рамках предложенных подходов к моделированию и интерпретации ИК и КР спектров показана преимущественно попарная ассоциация катионов имидазолия с перфторанионами в ионных жидкостях по механизму кулоновского притяжения и водородной связи с участием групп СН имидазольного кольца.

6. Показано, что для теоретической оценки температуры плавления такие ионные жидкости можно рассматривать как ансамбли ангармонических осцилляторов, состоящих из изолированных пар противоположно заряженных ионов, на основании чего

удается связать экспериментально наблюдаемые значения $T_{пл}$ со структурой пар «катион - анион».

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Кацюба С.А. Квантово-химические расчеты колебательных спектров молекул, содержащих атомы P, S и Cl / С.А. Кацюба, Е.Е. Вандюкова (Зверева), Е.А. Филиппова // Сборник трудов 6-й молодежной научной школа “Когерентная оптика и оптическая спектроскопия”. - 31 октября – 2 ноября, 2002. - Казань.- С.329-334.
2. Katsyuba S. Scaled quantum mechanical computations of vibrational spectra of organoelement molecules, containing the atoms P, S, and Cl / S. Katsyuba, E. Vandyukova (Zvereva) // Chem. Phys. Lett. – 2003. -V. 377. – № 5-6. -P. 658-662.
3. Katsyuba S.A. Molecular Structure, Vibrational Spectra and Hydrogen Bonding of the Ionic Liquid 1-Ethyl-3-methyl-1H-imidazolium Tetrafluoroborate / S. A. Katsyuba, P.J. Dyson, E.E. Vandyukova (Zvereva), A.V. Chernova, A. Vidiš // Helv. Chim. Acta. – 2004. - V.87. – № 9. – P. 2556-2565.
4. Katsyuba S. Vibrational Spectra, Co-operative Intramolecular Hydrogen Bonding and Conformations of Calix[4]arene and Thiacalix[4]arene Molecules and Their para-tert-Butyl Derivatives / S. Katsyuba, V. Kovalenko, A. Chernova, E. Vandyukova (Zvereva), V. Zverev, R. Shagidullin, I. Antipin, S. Solovieva, I. Stoikov, A. Konovalov // Org. Biomol. Chem.- 2005.- V.3.- № 14.- P. 2558 - 2565.
5. Karasik A.A. Synthesis, Structure and Transition Metal Complexes of Amphiphilic 1,5-Diaza-3,7-diphosphacyclooctanes / A.A. Karasik, R.N. Naumov, A.S. Balueva, Yu.S. Spiridonova, O.N. Golodkov, H.V. Novikova, G.P. Belov, S.A. Katsyuba, E.E. Vandyukova (Zvereva), P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins, O.G. Sinyashin // Heteroatom. Chem. – 2006. – V. 17. - № 6. – P.499-513.
6. Кацюба С.А. Экспериментальное и квантово-химическое исследование спектров КР и поворотной изомерии тиофосфитов $(RS)_nPCl_{3-n}$ (R = Me, Et; n = 1-2) / С.А. Кацюба, Е.Е. Вандюкова (Зверева), Е.А. Филиппова, О.Г. Синяшин // Оптика и Спектроскопия. – 2006. – Т. 101. - № 6. – С. 948-953.
7. Вандюкова Е.Е. (Зверева) Масштабирование силовых полей молекул, содержащих элементы третьего периода / Е.Е. Вандюкова (Зверева), С.А. Кацюба // Тезисы докладов студенческой научной конференции физического факультета КГУ. 2001/2002 уч. г. - С.14.

8. Katsyuba S.A. Vibrational spectra simulation as an analytical tool in organoelement chemistry / S.A. Katsyuba, E.E. Vandyukova (Zvereva) // Международная конференция "New Approaches in Coordination and Organometallic Chemistry. Look from 21-th Century". Book of abstracts. - June 1-6, 2002. - Niz. Novgorod, Russia. - P.62.

9. Katsyuba S.A. Spectroscopic and quantum chemical studies of H-bonding and conformational isomerism of calix[4]arenes, thiacalix[4]arenes and mercaptothiacalix[4]arenes / S.A. Katsyuba, A.V. Chernova, V.I. Kovalenko, E.E. Vandyukova (Zvereva), V.V. Zverev, R.R. Shagidullin, I.S. Antipin, S.E. Solovieva, I.I. Stoikov, A.I. Konovalov. // 3-й международный симпозиум "Molecular Design and Synthesis of Supramolecular Architectures". Book of abstracts. - September 20-24, 2004. - Kazan, Russia. - P.45.

10. Katsyuba S. Vibrational spectra, conformational isomerism and intramolecular hydrogen bonds of 2,6-bis(hydroxymethyl)-4-R-phenols, with R = Br, Ph, and O-Ph / S. Katsyuba, E. Vandyukova (Zvereva), A. Chernova, B. Masci, P. Thuéri // 3-й международный симпозиум "Molecular Design and Synthesis of Supramolecular Architectures". Book of abstracts. - September 20-24, 2004. - Kazan, Russia. -P.100.

11. Кацюба С.А. Интерпретация и предсказание колебательных спектров сложных систем на основе комбинации принципов неэмпирических расчетов и структурно-группового анализа / С.А. Кацюба, Е.Е. Вандюкова (Зверева) // Тезисы докладов 4-й Всероссийской конференции "Молекулярное моделирование". - 12 - 15 апреля 2005. - Москва. – С.30.

12. Kuznetsov R.M. Complexes of P, N-containing cyclophanes / R.M. Kuznetsov, D.V. Kulikov, A.S. Balueva, E.E. Vandyukova (Zvereva), S.A. Katsyuba, O.R. Sharapov, A.A. Karasik, O.G. Sinyashin // "XIV International Conference on Chemistry of Phosphorus Compounds". Books of abstracts. - June 27 – July 1, 2005. - Kazan, Russia. - P85.

13. Katsyuba S.A. Combined quantum-chemical / spectroscopic studies of structural and thermochemical characteristics of phosphorus-containing molecules / S.A. Katsyuba, E.E. Vandyukova (Zvereva), R. Schmutzler, J. Grunenberg, T.P. Gryaznova, A.A. Karasik, A.S. Balueva, R.M. Kuznetsov, O.G. Sinyashin // "XIV International Conference on Chemistry of Phosphorus Compounds". Books of abstracts. - June 27 – July 1, 2005. - Kazan, Russia. - P111.

14. Katsyuba S.A. Combined Quantum-Chemical/Spectroscopic Studies of Structure and Bonding of Some Inorganic and Organoelement Compounds / S.A.Katsyuba, E.E.Vandyukova (Zvereva), R.Schmutzler, J.Grunenberg, P.J.Dyson, A.Vidiš, T.P.Gryaznova, A.A.Karasik, A.S.Balueva, O.G.Sinyashin. // "IVth International Conference: From molecules towards materials". Book of Abstracts. - September 3-11, 2005. - Nizhny Novgorod, Russia. - O43.

15. Кацюба С.А. Интерпретация и предсказание колебательных спектров наноразмерных систем на основе комбинации принципов неэмпирических расчетов и структурно-группового анализа / С.А. Кацюба, Е.Е. Вандюкова (Зверева) // Тезисы докладов XXIII Съезда по спектроскопии. - 17-21 октября 2005. Звенигород, Московская область. - С.198.

16. Зверева Е.Е. Интерпретация и предсказание колебательных спектров наноразмерных систем на основе комбинации принципов неэмпирических расчетов и структурно-группового анализа / Е.Е. Зверева, С.А. Кацюба // Тезисы докладов VI Научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов Научно-Образовательного Центра Казанского Государственного Университета «Материалы и технологии XXI века». - 28 апреля 2006. - Казань. - С.42.

17. Зверева Е.Е. Прогнозирование температур плавления ионных жидкостей на основе их молекулярной структуры / Е.Е. Зверева, С.А. Кацюба, П. Дайсон, А. Видиш // Тезисы докладов VI Научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов Научно-Образовательного Центра Казанского Государственного Университета «Материалы и технологии XXI века». - 28 апреля 2006. - Казань. - С.43.